

WHITE LIGHT SOURCE AND IMAGE DISPLAY DEVICE USING THE SAME

Patent number: JP2003243715
Publication date: 2003-08-29
Inventor: SHIIKI MASATOSHI; KOMATSU MASAOKI; OKAZAKI CHOICHIRO; IMAMURA SHIN; SUZUKI TERUKI
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
- international: **C09K11/77; H01J1/63; H01L33/00; C09K11/77; H01J1/00; H01L33/00;** (IPC1-7): H01L33/00; C09K11/56; C09K11/84; G02F1/13357; G09F9/00; G09F9/35
- european: C09K11/77N2D; H01J1/63; H01L33/00B3B
Application number: JP20020039097 20020215
Priority number(s): JP20020039097 20020215

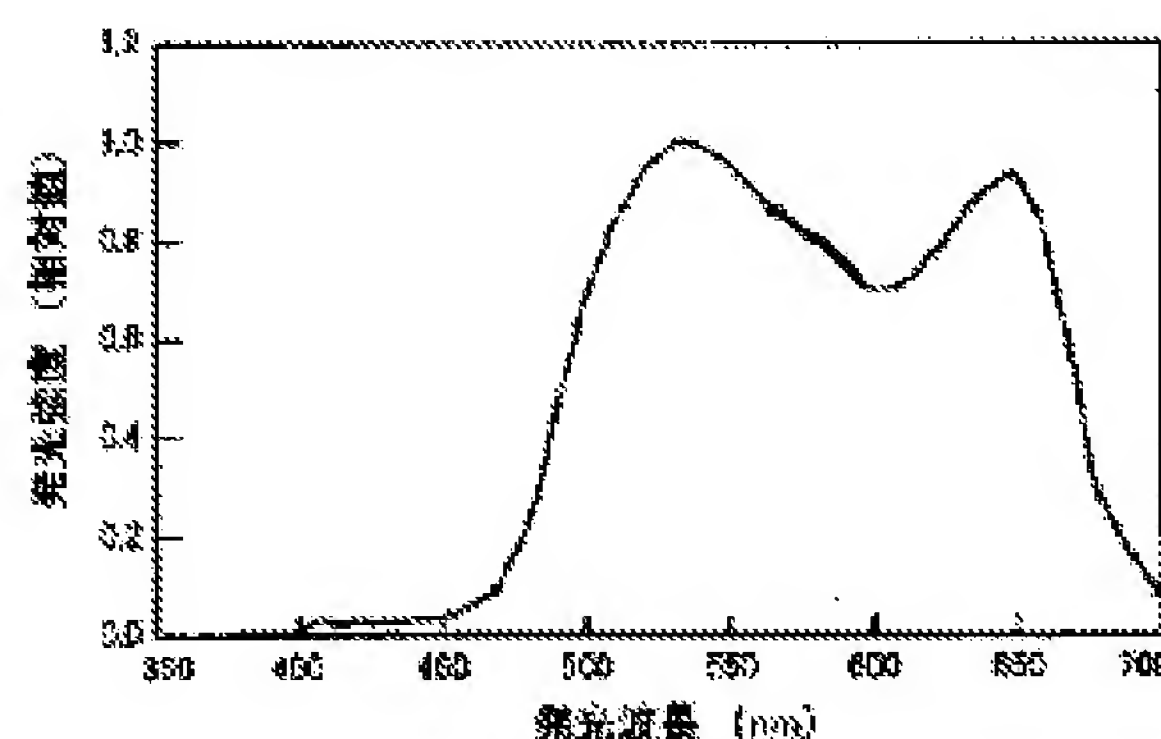
Also published as:

US6762551 (B2)
US2003155856 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP2003243715**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a white light source suitable for an image display device by increasing a more red component to an emitting color of a $(Y_{1-a-b}Gd_aCe_b)$ ₃(Al_{1-c}Ga_c)₅O₁₂ green phosphor heretofore used in the light source having an ultraviolet visible exciting light generator having the function of generating a visible light and an ultraviolet ray and a fluorescence generator having a fluorescent film and excited by the ultraviolet ray for generating the visible light.
SOLUTION: The red color emitting phosphor represented by a formula: $(Ca_{1-a-b}Sr_aEu_b)$ S:M_c can be applied to a fluorescent film of a fluorescent generator 5 and realized, wherein a, b and c are $0 \leq a < 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0 \leq c \leq 0.1$, M has an absorption of an exciting energy near 350 to 500 nm, for example, adding element selected from the group consisting of rare earth element of Ce, Yb, Tm, etc. Its performance can be further improved by partly replacing Ca, Sr with Zn.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

図 4

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	M 2 H 0 9 1
C 0 9 K 11/56	C P C	C 0 9 K 11/56	C P C 4 H 0 0 1
11/84		11/84	5 C 0 9 4
G 0 2 F 1/13357		G 0 2 F 1/13357	5 F 0 4 1
G 0 9 F 9/00	3 3 7	G 0 9 F 9/00	3 3 7 C 5 G 4 3 5
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-39097(P2002-39097)	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成14年2月15日(2002.2.15)	(72) 発明者	椎木 正敏 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	小松 正明 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	100068504 弁理士 小川 勝男 (外2名)
		最終頁に続く	

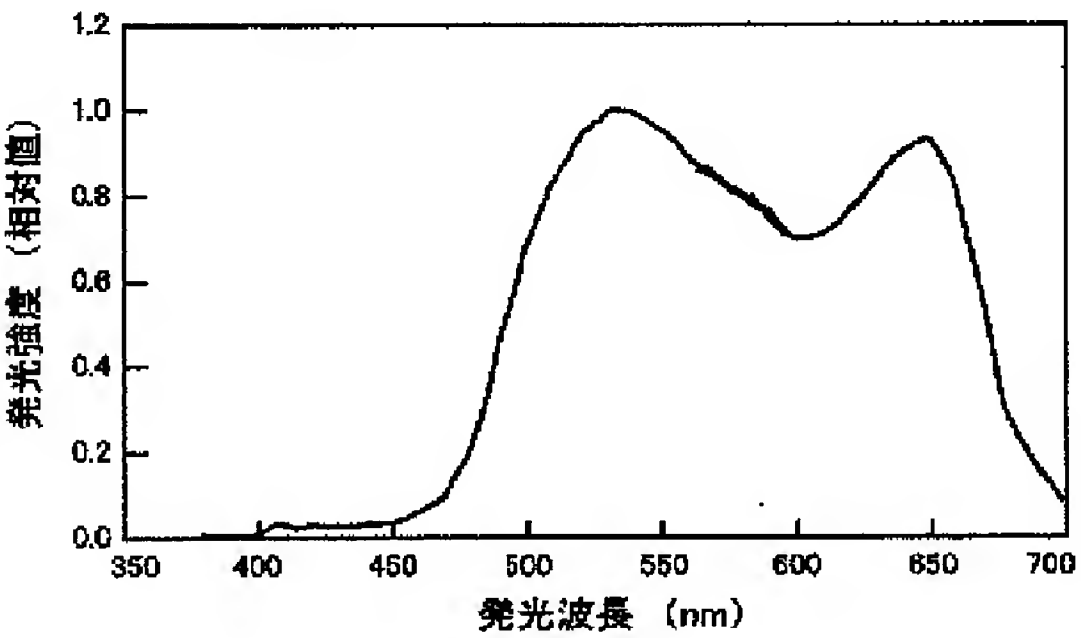
(54) 【発明の名称】 白色光源及びそれを用いた画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】可視光と紫外光とを発生させる機能を有する紫外可視励起光発生部と、前記紫外光に励起されて可視光を発生させる蛍光膜を有する蛍光発生部とを備えた白色光源において、従来から使用されている(Y_{1-a-b}Gd_aCe_b)₃(Al_{1-c}Ga_c)₅O₁₂系緑色蛍光体の発光色に加え、より赤色成分を増大させ、画像表示装置に好適な白色光源を得る。

【解決手段】組成式(Ca_{1-a-b}Sr_aEu_b)S:M_cで表わせる赤色発光蛍光体を蛍光発生部の蛍光膜に適用することで実現できる。但し、上記式中のa、b、cは0≦a<1.0、0<b≦0.1、0≦c≦0.1であり、Mは350〜500nm付近に励起エネルギーの吸収を持つ、例えばCe、Yb、Tm等の希土類元素から選ばれる添加元素である。また、Ca、Srの一部をZnで一部置換することでさらに性能改善を図ることができる。

図4



【特許請求の範囲】

【請求項1】波長400nm～500nmの第1の可視光と紫外光とを発生する紫外可視励起光発生部と、前記紫外可視励起光発生部から発生する紫外可視光を励起光として照射することにより第2の可視発光を発生する蛍光膜を有する蛍光発光部とを備え、前記紫外可視励起光発生部からの第1の可視光と前記蛍光発光部からの第2の可視発光とを混色させることにより白色光を得る光源であって、前記蛍光発光部の蛍光膜は、次の組成式(1)で表わされる

蛍光体組成式 $(\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b)\text{S}:\text{M}_c \quad \cdots (1)$

但し、 $0 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ であり、Mは、350～500nmに励起エネルギーの吸収を持つ添加元素である、赤色発光蛍光体を含むことを特徴とする白色光源。

【請求項2】上記蛍光体組成式(1)中の添加元素Mは、Ce、Yb、Gd及びTmからなる希土類元素群の中から選ばれた少なくとも一つの元素であることを特徴とする請求項1記載の白色光源。

【請求項3】上記蛍光体組成式(1)中のCa及びSrの少なくとも一方の元素は、その一部がZnで置換されていることを特徴とする請求項1もしくは2記載の白色光源。

【請求項4】請求項3において、上記蛍光体組成式(1)中のCa及びSrの少なくとも一方の元素がZnで置換されている蛍光体は、次の組成式(2)で表わせる
 $(\text{Ca}_{1-a-b-d}\text{Sr}_a\text{Zn}_d\text{Eu}_b)\text{S}:\text{M}_c \quad \cdots (2)$

ただし、 $0.01 \leq d \leq 0.1$

であることを特徴とする白色光源。

【請求項5】上記蛍光発光部の蛍光膜は、上記蛍光体組成式(1)もしくは(2)で表わされる赤色発光蛍光体と共に、Mgフッゲルマート蛍光体を含有していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一つに記載の白色光源。

【請求項6】上記蛍光発光部の蛍光膜は、上記組成式(1)で表わされる赤色発光蛍光体と共に、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 蛍光体を含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一つに記載の白色光源。

【請求項7】上記蛍光発光部の蛍光膜は、上記組成式(1)もしくは(2)で表わされる赤色発光蛍光体と共に、次の組成式(3)で表される

$(\text{Y}_{1-a-b}\text{Gd}_a\text{Ce}_b)_3(\text{Al}_{1-c}\text{Ga}_c)_5\text{O}_{12}:\text{K}_d \quad \cdots (3)$

ただし、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ の範囲の値である、緑色発光蛍光体を重量比で40～80%含有していることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一つに記載の白色光源。

【請求項8】上記蛍光発光部の蛍光膜は、上記組成式(1)もしくは(2)で表わされる赤色発光蛍光体と共に、次の組成式(4)で表される

$(\text{Y}_{1-a-b}\text{Gd}_a\text{Ce}_b)_3(\text{Al}_{1-c}\text{Ga}_c)_5\text{O}_{12}:\text{K}_d \quad \cdots (4)$

ただし、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ の範囲の値であり、かつ、Kは不純物として重量比で $0\text{ppm} \leq d \leq 1000\text{ppm}$ を含む、緑色発光蛍光体を重量比で40～80%含有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一つに記載の白色光源。

【請求項9】上記組成式(3)もしくは(4)で表わせる緑色発光蛍光体は、CuのK α 特性エックス線を用いたエックス線回折強度の測定によって、 GdAlO_3 の(211)方位の回折線が、前記緑色発光蛍光体の(420)方位の回折線に対し1/20以下の強度をもつことを特徴とする請求項7もしくは8に記載の白色光源。

【請求項10】上記組成式(4)で表わされる $(\text{Y}_{1-a-b}\text{Gd}_a\text{Ce}_b)_3(\text{Al}_{1-c}\text{Ga}_c)_5\text{O}_{12}:\text{K}_d$ の緑色発光蛍光体は、フラックスとして硫酸カリウムを加えて焼成されたものであることを特徴とする請求項8もしくは9に記載の白色光源。

【請求項11】可視光を生じる蛍光発光部と前記蛍光発光部に設けられた蛍光膜に励起光を照射し可視光を発光させる励起光発生部とを備えた光源であって、前記励起光発生部を、青色発光放電ランプで構成し、前記蛍光発光部の蛍光膜を、請求項1乃至10のいずれか一つに記載された蛍光膜で構成し、かつ、前記蛍光膜は、赤色発光蛍光膜と緑色発光蛍光膜とが互いに分離し、隣接して形成されていることを特徴とする白色光源。

【請求項12】可視光を生じる蛍光発光部と前記蛍光発光部に設けられた蛍光膜に励起光を照射し可視光を発光させる励起光発生部とを備えた光源を有する画像表示装置であって、前記光源を請求項1乃至10のいずれか一つに記載された白色光源で構成したことを特徴とする画像表示装置。

【請求項13】画像表示パネルと、光源と、前記光源から照射される可視光を制御し前記画像表示パネルに画像を表示する制御手段とを備えた画像表示装置であって、前記光源は、赤色、緑色及び青色発光の発光強度の時間変化を、前記赤色、緑色及び青色のいずれか一つの発光色の発光強度の時間変化で制御できる制御手段を有していることを特徴とする請求項12記載の画像表示装置。

【請求項14】前記光源は、請求項11記載の白色光源で構成し、赤色、緑色及び青色発光の発光強度の時間変化を、前記白色光源の励起光発生部を構成する青色発光放電ランプの青色発光強度の時間変化で制御できる制御手段を有していることを特徴とする請求項13記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、白色光源及びそれを用いた画像表示装置に係り、特に、画像表示装置の光源に好適な高品質な白色光源及びそれを用いた画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】画像表示装置の一例として、液晶を表示パネルに使用した液晶ディスプレイが実用化されてい

る。液晶のカラー画像を表示する上で、液晶ディスプレイ用光源（バックライト）は不可欠である。

【0003】近年、この光源の小型、高品質化が求められている。画像表示装置としての液晶ディスプレイの画質を向上させるためには、光源から出る白色光の品質をさらに高める必要がある。高画質、高輝度化のためには、白色光の色温度の最適化、輝度飽和、輝度劣化特性、残光特性の向上が求められている。

【0004】この種の白色光源として、蛍光膜と、蛍光膜を励起して第1の可視光成分を発光させると共に自らも第2の可視光成分を発光する、例えば青色発光ダイオードのごとき紫外可視発光ランプとを組み合わせ、これらの可視光成分を混合することにより白色光を得る光源が知られている。

【0005】このような蛍光膜を用いた光源において、輝度飽和及び劣化特性は、蛍光体材料の種類、製法、添加物、組成等によって、大きく異なる。従来、これらの改善のために、より特性の良い蛍光体の選択、及び組成や製法の改良が検討されてきた。しかし、今のところ単独の蛍光体材料で、必要とされるすべての特性を十分満たすものは得られていない。

【0006】これらの欠点を改善するものとして、輝度劣化が小さい $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 系蛍光体を用いることが知られている。しかし、この蛍光体は、緑色発光を呈するが、発光色が黄色味を帯びており、蛍光体を発光させるための励起光源から発光する青色光成分と合わせることで白色光を提供することができるが、十分な色温度を得ることができていない。

【0007】そのため、白色光源用蛍光体として再現が悪く、単独の蛍光体のみでは画像表示装置に用いることができない。このことは、例えば、特開平10-2698229号公報にも記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、上記従来の問題点を解消することにより、従来のこの種の光源に用いられてきた $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 系緑色蛍光体の発光色に加え、より赤色成分を増大させ、高品質な白色光源及びそれを用いた画像表示装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、第1の可視光と紫外光とを発生する紫外可視励起光発生部と、この紫外可視励起光発生部から発生する紫外可視光を励起光として照射することにより第2の可視光を発生する蛍光膜を有する蛍光発光部とを備え、上記紫外可視励起光発生部からの第1の可視光と上記蛍光発光部からの第2の可視光とを混色させることにより白色光を得る光源であって、上記蛍光膜は、次の組成式（1）で表わされる赤色発光蛍光体を含むことを特徴とする白色光源により達成できる。

$(Ca_{1-a-b}Sr_aEu_b)S:Mc \quad \cdots (1)$

但し、 $0 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ であり、このとき、Mは350～500nm

付近に励起エネルギーの吸収を持つ添加元素であり、例えばCe、Yb、Gd及びTmからなる希土類元素の中から選ばれた少なくとも一つの元素である。

【0010】さらに、上記組成式（1）のCa、Srの一部をZnで一部置換することもでき、その場合の好ましい組成は次式（2）で表わすことができる。

$(Ca_{1-a-b-d}Sr_aZn_dEu_b)S:Mc \quad \cdots (2)$

ただし、 $0.01 \leq d \leq 0.1$

また、上記蛍光発光部の蛍光膜は、上記蛍光体組成式（1）もしくは（2）で表わされる赤色発光蛍光体と共に、Mg700nm付近に励起光を添加しても実現できる。

【0011】また、上記蛍光発光部の蛍光膜は、上記蛍光体組成式（1）もしくは（2）で表わされる赤色発光蛍光体と共に、次の組成式（3）で表される

$(Y_{1-a-b}Gd_aCe_b)_3(Al_{1-c}Ga_c)_5O_{12} \quad \cdots (3)$

ただし、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ の範囲の値である、緑色発光蛍光体を添加することもできる。この場合の好ましい添加量は、蛍光膜を構成する蛍光体の全体の重量比で40～80%である。

【0012】また、上記組成式（3）の蛍光体にKを添加することが望ましい。この場合の緑色発光蛍光体は次の組成式（4）で表わすことができる。

$(Y_{1-a-b}Gd_aCe_b)_3(Al_{1-c}Ga_c)_5O_{12}:K_d \quad \cdots (4)$

ただし、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ の範囲の値であり、かつ、Kは不純物として重量比で $0 \text{ ppm} \leq d \leq 1000 \text{ ppm}$ を含む。

【0013】この場合の好ましい添加量は、組成式（3）の場合と同様に重量比で40～80%である。

【0014】また、上記組成式（1）及び（2）で示した蛍光体中への一族金属元素不純物であるMの導入は、蛍光体の合成時に、例えば、硫酸カリウム、ホウ酸ナトリウムなど、Mの硫酸塩やホウ酸塩をフラックスとして所定量添加することにより得ることができる。これらのフラックスの中では、特に硫酸カリウムが好ましい。

【0015】そして、上記組成式（3）や（4）で表わした緑色発光蛍光体は、物性としてCuのK α 特性エックス線を用いたエックス線回折強度の測定によって、GdAlO₃の(211)方位の回折線が、上記組成蛍光体の(420)方位の回折線に対し1/5以下の強度をもっていることを特徴としている。

【0016】上記光源の紫外可視励起光発生部としては、例えば、紫外光ランプ、青色蛍光ランプ、または発光ピークが350～460nm近傍にある窒化ガリウム（GaN）系青色発光ダイオード（LED）などの可視光成分と紫外光成分とを有する励起光源で構成する。そして、蛍光発光部を構成する蛍光膜は、励起光源の少なくとも発光面を覆うように形成するのが望ましい。

【0017】また、本発明の画像表示装置は、可視光を生じる蛍光発光部とこの蛍光発光部に設けられた蛍光膜に励起光を照射し可視光を発光させる励起光発生部とを備えた光源を有する画像表示装置において、この光源を上記した本発明の白色光源で構成することにより達成される。

【0018】本発明の画像表示装置の特徴は、上記したように白色光源にあるが、以下に好ましい画像表示装置の構成例について説明する。その一つは、画像表示パネルと、光源と、前記光源から照射される可視光を制御し前記画像表示パネルに画像を表示する制御手段とを備えた画像表示装置であって、前記光源は、赤色、緑色及び青色発光の発光強度の時間変化を、前記赤色、緑色及び青色のいずれか一つの発光色の発光強度の時間変化で制御できる制御手段を有していることを特徴とする。

【0019】そして、その代表的な構成例は、上記緑色及び青色発光の発光強度の時間変化を、前記白色光源の励起光発生部を構成する青色発光放電ランプの青色発光強度の時間変化で制御できる制御手段を有していることを特徴とする。

【0020】また、本発明の画像表示装置は、液晶表示パネルを備えた表示装置に適用することが望ましく、その場合の発明の構成は、液晶表示パネルと、この液晶表示パネルのバックライトを構成する光源と、この光源から生じる可視光を制御し、上記液晶表示パネルに画像情報を表示する制御手段とを備えた画像表示装置とすることであり、この場合の発明の特徴も上記バックライトを構成する光源に、本発明の白色光源を適用することで本発明の目的を達成することができる。

【0021】また、可視光を生じる蛍光発光部とこの蛍光発光部を構成する蛍光膜に励起光を照射し発光させる励起光発生部とを備えた画像表示装置において、上記の赤色発光蛍光体及び緑色発光蛍光体の任意の材料が混合されて蛍光膜を形成した蛍光発光部を有した画像表示装置においても上記目的を達成することができる。

【0022】さらにまた、可視光を生じる蛍光発光部とこの蛍光発光部を構成する蛍光膜に励起光を照射し発光させる励起光発生部とを備えた画像表示装置において、励起光源として青色発光放電ランプを有し、蛍光発光部として赤色発光蛍光膜と緑色発光蛍光膜が分離形成されている蛍光膜を有している画像表示装置においても上記目的を達成することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を用いた実施例の説明により詳細に説明する。

<実施例1>

赤色発光蛍光体の合成:原料としてCaS、SrS、EuSまたはEu₂O₃、Ce₂(C₂O₄)₃を用い、更にフラックス成分として塩化ナトリウム(但しフラックス剤は限定する必要はない)を、この蛍光体1モルに対し0.01モル、硫黄を過剰

に加えるためにCS₂を0.5モル加え、これらの混合物を不透明石英ルツボに詰め、ルツボに蓋をした後、還元雰囲気若しくは微量硫化水素雰囲気中において1100で2時間焼成した。

【0024】このようにして得られた焼成物からフラックス成分を除くため十分に水洗処理した。さらに乾燥して蛍光体粉末を得た。その結果、組成式(1)として(Ca_{1-a-b}Sr_aEu_b)S:M_c 但し、0≤a<1.0、0<b≤0.1、0≤c≤0.1で表わせる蛍光体を得た。ここでは、a=0.5、b=0.5、c=0.05とした。この蛍光体は、紫外線照射による励起で赤色発光に発光する。

【0025】黄緑色発光蛍光体の合成:また、原料としてY₂O₃、Gd₂O₃、Ce₂(C₂O₄)₃・9H₂O、Al₂O₃及びGa₂O₃を用い、更にフラックス成分として硫酸カリウムをこの蛍光体1モルに対し0.5モル加え、これらの混合物をアルミナルツボに詰め、ルツボの蓋をした後、空気中において1600℃で3時間焼成した。

【0026】このようにして得られた焼成物からフラックス成分を除くため十分に水洗処理した。さらに乾燥して蛍光体粉末を得た。その結果、組成式(4)として(Y_{0.1}Gd_{0.89}Ce_{0.01})₃Al₂Ga₃O₁₂:Kで表わせる蛍光体を得た。ただし、組成式中のカリウムKの含有量は150重量ppmである。また、Kの含有量としては、最大1000重量ppmが適当である。この蛍光体は、紫外線照射による励起で黄緑色発光に発光する。

【0027】光源の組み立て:このようにして得た2種類の蛍光体粉末をバインダー中に分散させたのち、プラスチック基板上に均一塗布し低温で溶媒を蒸発させ蛍光膜を形成した。このときの赤色発光蛍光体と黄緑発光蛍光体の重量比は、約4:6とした。

【0028】次に、蛍光体を励起するための励起光源である紫外光ランプ、青色蛍光ランプ、または紫外あるいは青色LEDと蛍光膜とを組合せ光源を得た。

【0029】その後、励起光源へ電力を供給し励起光を発生させると、上記蛍光膜から黄緑色発光に加え赤色発光が得られ、青色蛍光ランプと青色LEDとの組合せの場合に、白色光が観測された。

【0030】図1は、本発明による白色光源の概念図を示す。蛍光体を励起する励起光(紫外線)と第1の可視光とを生じる励起光発生部1と、その励起光により第2の可視光(黄緑発光、赤色光)を生じる蛍光発光部5から構成されている。

【0031】図2は、励起光発生部1として青色蛍光ランプを用い、蛍光発光部5として上記蛍光膜を活用した光源からの白色を、液晶表示パネル(LCDパネル)7の背面にバックライトとして照射するようにした液晶表示装置の構成例の一つを示したブロック図である。LCDパネル7は、入射光側(左側)が液晶板7aであり、出射側(右側)がフィルター(CF層)7bである。

【0032】さらに図3は、励起光発生部1として青色

LEDを用いた場合の光源6の構成例を示した白色光源の概略断面図である。図中の1は青色LED、3及び4は青色LEDに電力を供給するための給電端子、2は光拡散層、5は蛍光発光部を、それぞれ示す。青色LEDは、励起光発生部1を構成し、第1の可視光（青色）を発光し、且つ蛍光体を励起するための紫外光を発光する機能を有している。

【0033】図4は、蛍光発光部5における蛍光体の発光スペクトルを示し、図5は青色LEDの発光スペクトルを示す。

【0034】そして、図6は、図4の蛍光体の発光スペクトルと図5の青色LEDの発光スペクトルを合成した白色光源の発光スペクトルを示す。

<比較例1>蛍光体の合成原料は実施例1と同じであり、比較例1としては、フラックス成分を用いることなく、実施例1と同様な焼成法で式(3)で表わせる $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ の組成を有する蛍光体を焼成し、さらに蛍光膜を作製した。この蛍光膜についても、実施例1と同様に青色LED励起による発光特性を評価した。その結果を図6に示す。

<比較例2>また、比較例2としては、生成される蛍光体1モルに対しフラックス成分として弗化バリウムを0.2モル加え、比較例1と同様の方法で製造し、実施例1と同様に青色LED励起による発光特性を評価した。その結果を図6に示す。

【0035】図6から明らかなように、得られた蛍光体の発光強度は、フラックスを用いて焼成した場合（実施例1）の方が、格段に高い。さらに、実施例1に示した本発明の組成式(1)で表わせる赤色発光蛍光体を含ませたことにより、赤色成分が大幅に増大していることがわかる。

<実施例2>図3に示す構成例の光源6を用いて、蛍光膜の性能評価を実施した。但し、蛍光膜の評価は、青色LED1と蛍光膜5とを分離した状態のまま行った。

【0036】このような方法で、組成式(1)により $(\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b)\text{S}:\text{M}_c$ （但し、 $0 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ ）と表わせる蛍光体の異なる組成を用いた蛍光膜を作製し、実施例1の図5に示した発光スペクトルを有する青色LEDにより励起発光特性を評価した。

【0037】本発明で有効な $0 \leq a < 1.0$ の範囲を確認するために、Eu濃度bを0.05とし、Sr組成値aを0～1の範囲で変化させた蛍光体を実施例1の方法で作製した。作製した蛍光体の組成は、表1に示した通りである。

表1

試料番号	組 成 式
1	$\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$
2	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$
3	$\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$
4	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$
5	$\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.75}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$

6 $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.85}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$

7 $\text{Sr}_{0.95}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$

Sr組成値aは、すべてのSr組成値aの範囲で発光強度は十分な値が得られた。しかし、発光ピーク位置（波長）に関しては、Sr組成値aが0.9よりも大きくなると従来のランプ用赤蛍光体の発光ピーク位置より短波長となり、十分な赤色度値が得られない。その結果、好ましくはSr組成値aは、0.9以下の $0 \leq a < 1.0$ の範囲が望ましい。

【0038】また、図7に本発明による代表的な赤蛍光体の発光スペクトル（組成として $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$ と $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.85}\text{S}:\text{Eu}_{0.05}$ の場合）を示す。これにより、赤色成分を十分に含んだ白色光を得ることができた。

<実施例3>図3に示す構成例の光源6を用いて、蛍光膜の性能評価を実施した。但し、蛍光膜の評価は、青色LED1と蛍光発光部5を構成する蛍光膜とを分離した状態のまま行った。

【0039】このような方法で、このような組成式(1)により $(\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b)\text{S}:\text{M}_c$ （但し、 $0 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ ）と表わせる蛍光体の異なる組成を用いた蛍光膜を作製し、実施例1の図5に示した発光スペクトルを有する青色LEDにより励起発光特性を評価した。

【0040】Sr組成値aを0とし、Eu濃度bを $0 < b \leq 0.1$ の範囲で変化させた蛍光体を実施例1の方法で作製した。

【0041】Eu濃度bは、発光強度に大きく影響し、濃度bとしては $0 < b \leq 0.1$ の範囲で有効ではあるが、特に0.005～0.01の範囲が最適であることがわかった。これにより、赤色成分を十分に含んだ白色光を得ることができた。

<実施例4>図3に示す構成例の光源6を用いて、蛍光膜の性能評価を実施した。但し、蛍光膜の評価は、青色LED1と蛍光発光部5を構成する蛍光膜とを分離した状態のまま行った。

【0042】このような方法で、このような組成式(1)により $(\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b)\text{S}:\text{M}_c$ （但し、 $0 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ ）と表わせる蛍光体の異なる組成を用いた蛍光膜を作製し、実施例1の図5に示した発光スペクトルを有する青色LEDにより励起発光特性を評価した。

【0043】Sr組成値aを0とし、Eu濃度bを0.05とし、Ce不純物濃度cを $0 \leq c \leq 0.1$ の範囲で変化させた蛍光体を実施例1の方法で作製した。

【0044】Ce不純物濃度cは、発光強度に大きく影響し、濃度cとしては $0 \leq c \leq 0.1$ の範囲で有効であるが、特に0.001～0.01の範囲が最適であることがわかった。これにより、赤色成分を十分に含んだ白色光を得ることができた。また、Ceと同様に、Yb、Tm、Gd、Sbなどでも同様な効果を確認した。

<実施例5>図3に示す構成例の光源6を用いて、蛍光膜の性能評価を実施した。但し、蛍光膜の評価は、青色

LED 1 と蛍光発光部 5 を構成する蛍光膜とを分離した状態のまま行った。

【0045】このような方法で、このような組成式 (1) により $(Ca_{1-a-b}Sr_aEu_b)S:M_c$ (但し、 $0 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$) と表わせる蛍光体の異なる組成を用いた蛍光膜を作製し、実施例 1 の図 5 に示した発光スペクトルを有する青色 LED により励起発光特性を評価した。

【0046】Sr 組成値 a を 0.1 とし、Eu 濃度 b を 0.05 とし、Zn による Ca 置換量を d とし $0 \leq d \leq 0.5$ の範囲で変化した蛍光体を実施例 1 の方法で作製した。この場合、得られる蛍光体の組成式 (2) は $(Ca_{1-a-b-d}Sr_aZn_dEu_b)S:M_c$ と表わせる。

【0047】Zn 置換量 d は、発光強度に大きく影響し、置換量としては $d = 0.01 \sim 0.1$ の範囲が最適であることがわかった。これにより、赤色成分を十分に含んだ白色光を得ることができた。また、Ca を Zn で置換する代わりに Mg、Ba などでも置換しても同様な効果を確認した。

<実施例 6> 実施例 1 で示した赤色発光蛍光体と黄緑発光蛍光体との組合せに、より色純度の高い赤色蛍光体である Mn 付活 Mg フロロゲルマネート蛍光体を加えて蛍光膜を形成した。これら 3 種の蛍光体粉末をバインダー中に分散させる際に、赤色蛍光体：黄緑蛍光体：Mg フロロゲルマネート蛍光体の重量比を 2：6：2 とした。

【0048】そのバインダーをプラスチック基板上に均一塗布し低温で溶媒を蒸発させ蛍光膜を形成した。

【0049】次に、実施例 1 と同様に、励起光源である青色蛍光ランプと蛍光膜とを組合せ光源を得た。その後、励起光源へ電力を供給し励起光を発生させると、上記蛍光膜から黄緑色発光に加え色純度の高い赤色発光が得られ、赤色成分を十分に含んだ白色光が観測された。

【0050】図 8 は、Mn 付活 Mg フロロゲルマネート蛍光体の発光スペクトルを示す。なお、Mn 付活 Mg フロロゲルマネート蛍光体の組成は、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2 : Mn$ で表わせる。

<実施例 7> 実施例 1 で示した赤色発光蛍光体と黄緑発光蛍光体との組合せに、より色純度の高い赤色蛍光体である $Al_2O_3 : Cr$ 蛍光体を加えて蛍光膜を形成した。これら 3 種の蛍光体粉末をバインダー中に分散させる際に、赤色蛍光体：黄緑蛍光体： $Al_2O_3 : Cr$ 蛍光体の重量比を 2：6：2 とした。そのバインダーをプラスチック基板上に均一塗布し低温で溶媒を蒸発させ蛍光膜を形成した。次に、実施例 6 と同様に、励起光源である青色蛍光ランプと蛍光膜とを組合せ光源を得た。

【0051】その後、励起光源へ電力を供給し励起光を発生させると、上記蛍光膜から黄緑色発光に加え色純度の高い赤色発光が得られ、赤色成分を十分に含んだ白色光が観測された。

【0052】図 9 は、 $Al_2O_3 : Cr$ 蛍光体の発光スペクトルを示す。

<実施例 8> 蛍光体原料として実施例 1 と同様の Gd_2O_3 、 $Ce_2(C_2O_4)_3$ 、 $9H_2O$ 、 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 を用い、これら酸化物原料を焼成する際のフラックス成分として硫酸カリウム（本実施例）もしくは弗化バリウム（ BaF_2 ／比較例 2）を用い、実施例 1 と同様の焼成法で $(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_2Ga_3O_{12}$ の組成を有する蛍光体を焼成し、さらに蛍光膜を作製した。これらフラックスの成分量は、それぞれ上記原料による生成物のモル数の 1/100 モル～2 の範囲で加えた。ここでは、硫酸カリウム添加量を 0.5 モルとし、カリウム含有量は 150ppm である。

【0053】フラックスとして硫酸カリウムを用いた場合の蛍光体における Cu の特性エックス線 $K\alpha$ 線により測定した X 線回折強度のパターンと比較して、フラックスとして BaF_2 を用いた場合の回折強度のパターンでは、異相として $GdAlO_3$ の回折線が現れている。フラックスとして硫酸カリウムを用いた場合では、 $GdAlO_3$ の回折線がほとんど現れていない。

【0054】すなわち、 $GdAlO_3$ の (211) 方位の回折線が、 $(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_2Ga_3O_{12}$ の (420) 方位の回折線の約 1/5 程度の強度で現れている。一方、 $(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_2Ga_3O_{12}$ の (420) 方位の回折線は、ほぼ同様の強度で現れているのに対し、 $GdAlO_3$ の (211) 方位の回折線は現れていない。また、フラックス成分である硫酸カリウム添加量を 1/100 モル～2 の範囲で変えた場合でも、その強度比は常に 1/5 より小さかった。

<実施例 9> 実施例 1～8 までの蛍光膜構造は、赤色発光蛍光体と黄緑色発光蛍光体とを均一に混合し蛍光膜を形成していた。そのため、光源から得られる光はすべて白色光であり、その光を画像表示装置に導いたのちフィルターなどによる分光を行い赤、緑、青の光を得ていた。図 10 に示すように、LCD パネル（液晶パネル）の入射光側（左側）が液晶板 7a であり、出射側（右側）がフィルター（CF 層）7b である。

【0055】これに対し、本実施例では、励起光発生部に青色蛍光ランプを用い、蛍光膜を単色成分のみ若しくは分離塗布、印刷することにより、光源から出てくる光がすでに分光されている状態を作り出す工夫を行った。

【0056】図 11 のように、青色蛍光ランプからの青色光を赤色蛍光層に照射して赤色発光が得られ、その光を直接液晶ディスプレイ（LCD パネル、ただし、この場合の CF 層は赤色）に導入することにより、光利用率の向上が期待できる。

【0057】そこで、図 12 のような赤、緑色発光が得られる蛍光膜をストライプ状（形状は特定する必要はない）に交互に形成し（図中、R、G で表示）、かつ一部分蛍光膜を除去した領域（図中、白抜きで表示）を有する蛍光膜シートを形成する。

【0058】このシートを蛍光層として励起光発生部である青色蛍光ランプと液晶ディスプレイの中間に配することにより、光利用率が向上した画像表示装置を提供で

きると共に、赤及び緑の輝度劣化が、青色蛍光ランプの輝度劣化と同様に生じ、長時間色ずれの少ない画像表示装置を提供することができる。

【0059】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、光源の赤色成分を増大させることができ、高画質表示に適した白色光源及び画像表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例となる白色光源の構成を示す概念図である。

【図2】本発明の一実施例となる白色光源の構成と、それを用いて液晶表示装置を構成した装置の概念図で、白色光源の励起光発生部に青色蛍光ランプを用いた場合を示している。

【図3】本発明の一実施例となる白色光源の構成を模式的に示した断面図で、励起光発生部に青色LEDを用いた場合を示している。

【図4】本発明の一実施例の蛍光発光部における蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図5】本発明の一実施例となる白色光源の励起光発生部に用いた青色LEDの発光スペクトル曲線図である。

【図6】本発明の一実施例及び比較例の白色光源の発光

スペクトル曲線図である。

【図7】本発明の一実施例である赤色蛍光発光部の発光スペクトル曲線図である。

【図8】本発明の一実施例である赤色蛍光発光部の発光スペクトル曲線図である。

【図9】本発明の一実施例である赤色蛍光発光部の発光スペクトル曲線図である。

【図10】本発明の一実施例となる白色光源の構成を示す概念図である。

【図11】本発明の一実施例となる白色光源の励起光発生部に青色蛍光ランプを用いた場合の光源の構成を示す概念図である。

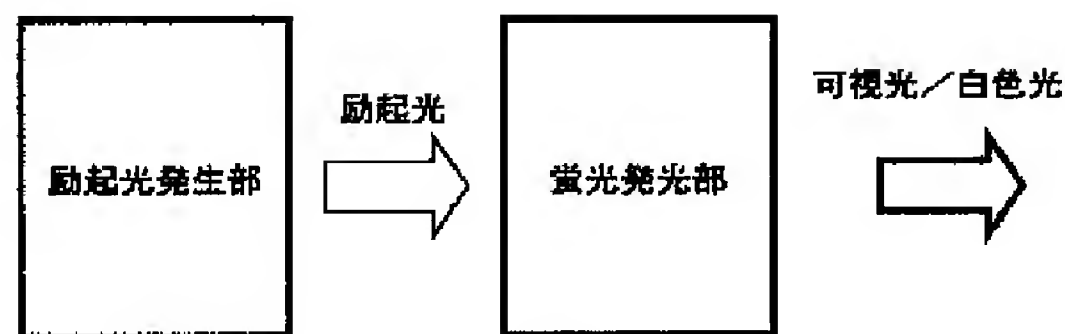
【図12】本発明の一実施例である蛍光膜ストライプを用いた蛍光発光部の構造を示す平面図である。

【符号の説明】

- 1…励起光発生部、
- 2…光拡散層、
- 3、4…給電端子、
- 5…蛍光発光部（蛍光膜）、
- 6…光源、
- 7…LCDパネル
- 7a…液晶板
- 7b…フィルター（CF層）。

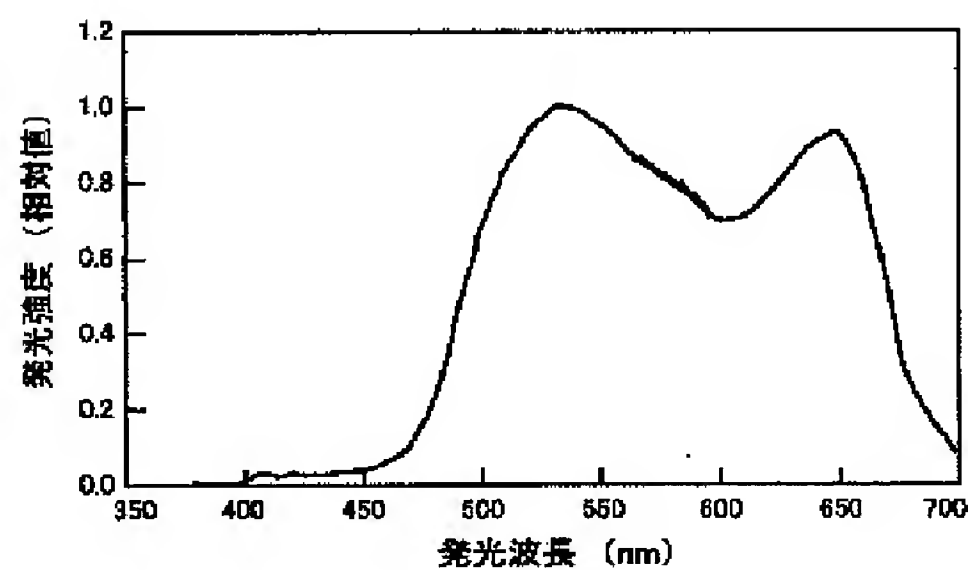
【図1】

図1



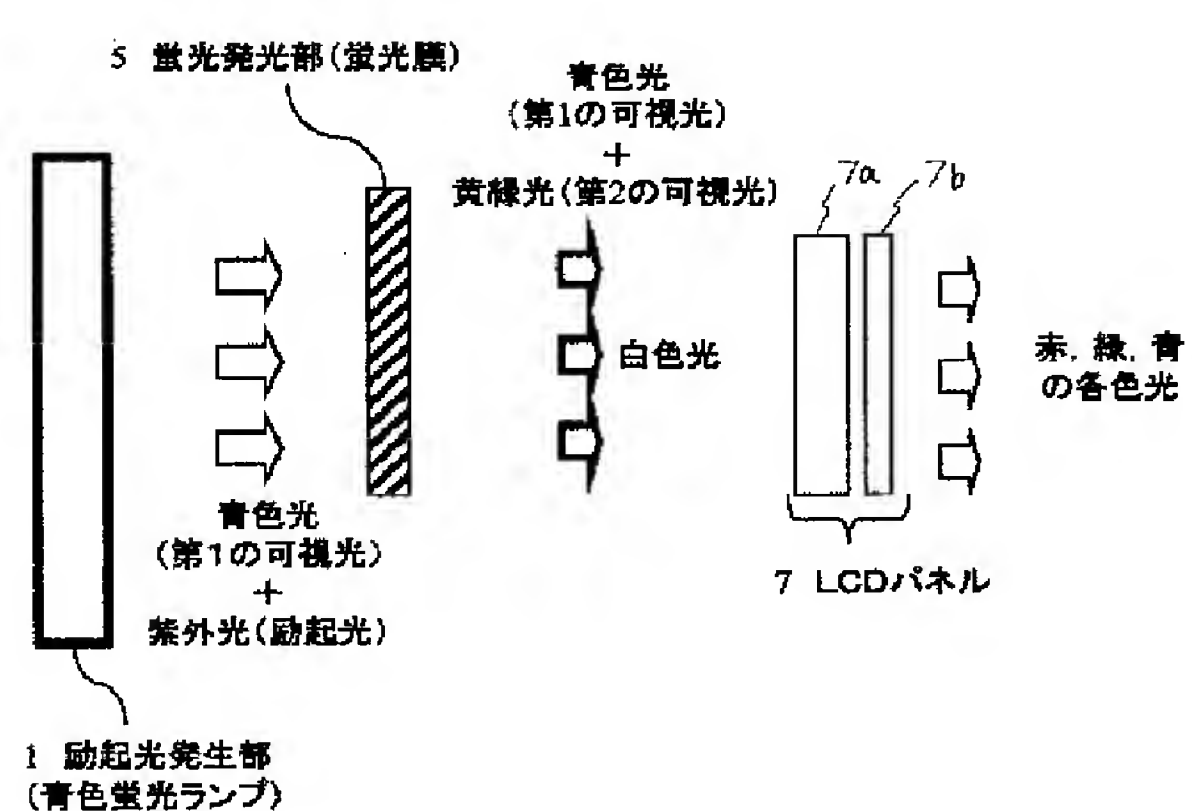
【図4】

図4



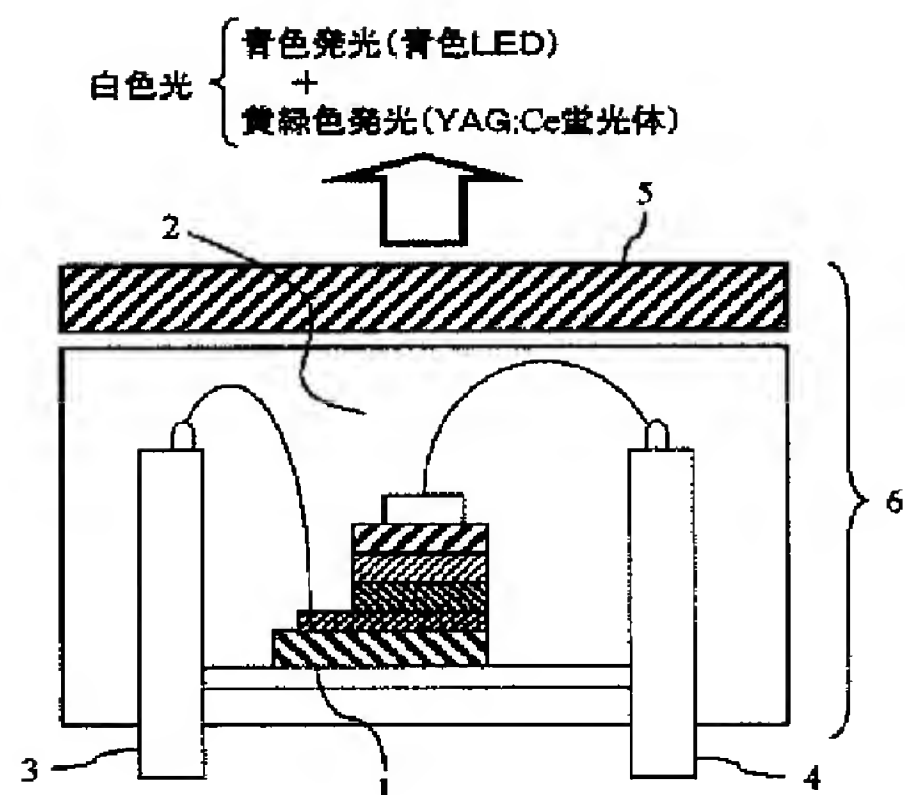
【図2】

図2



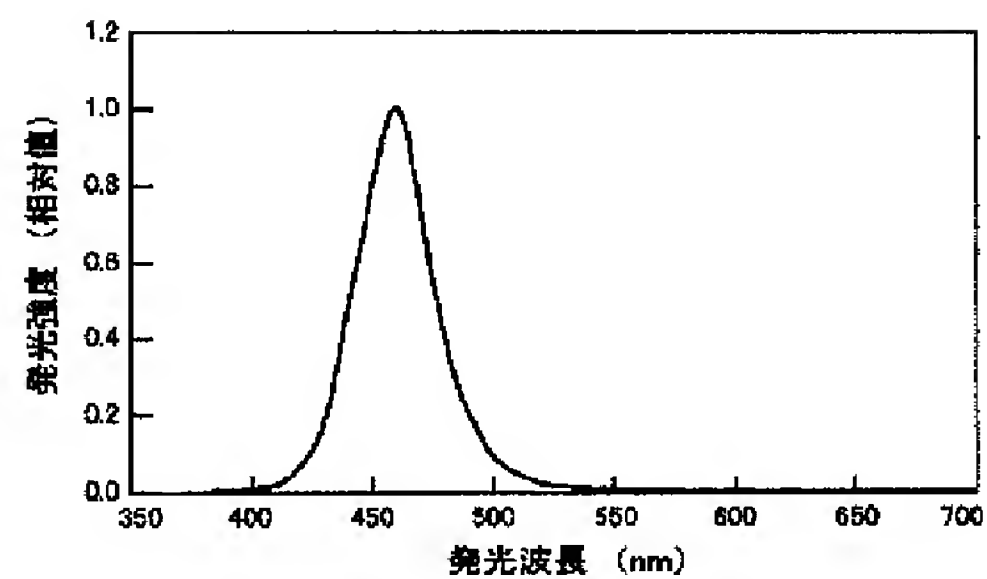
【図3】

図3



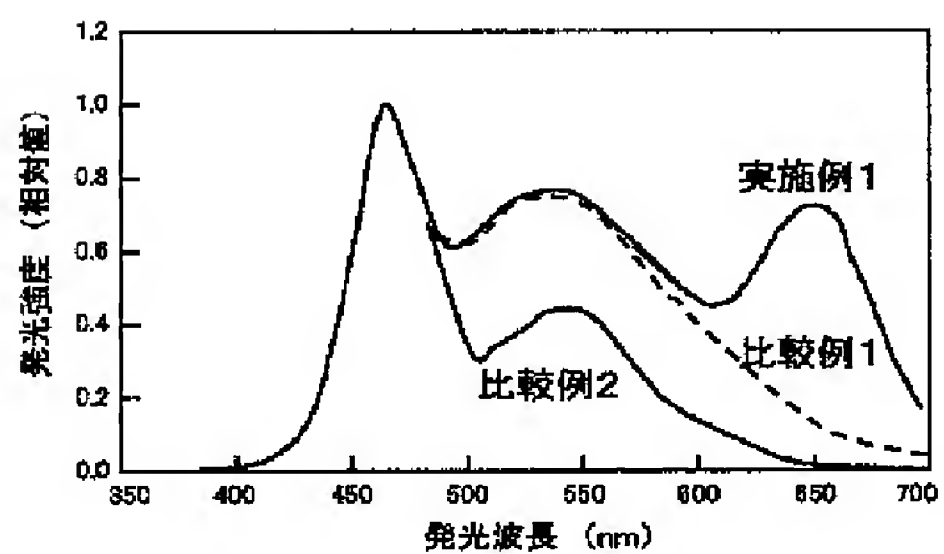
【図5】

図5



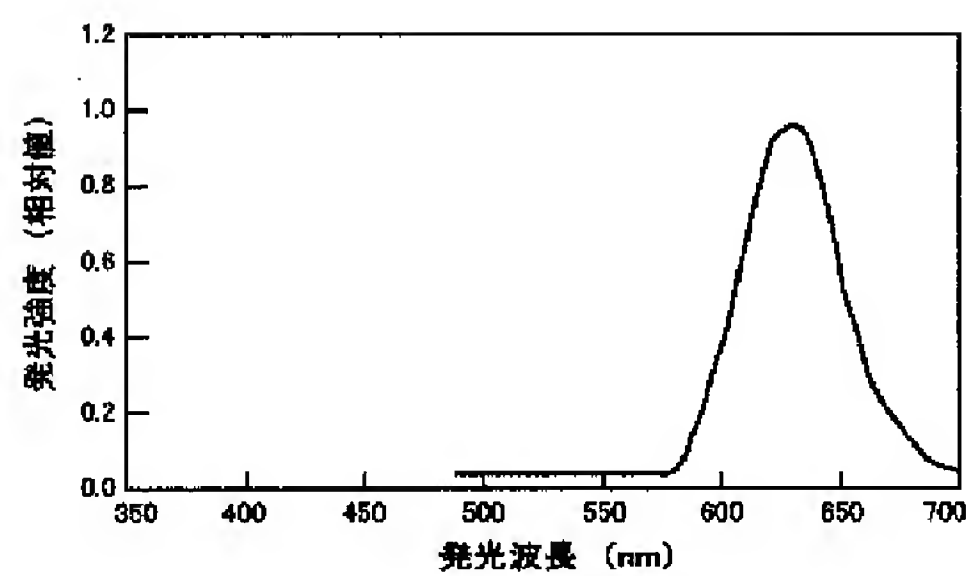
【図6】

図6



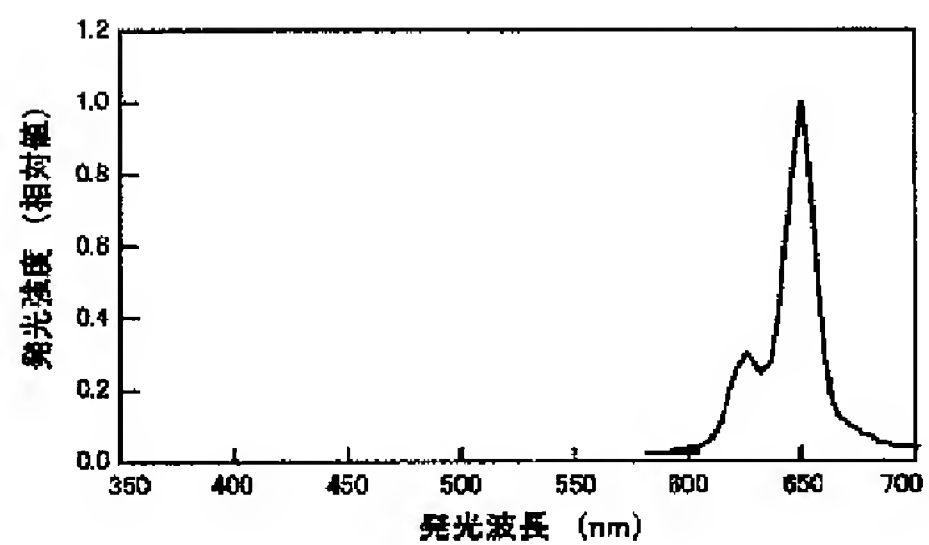
【図7】

図7



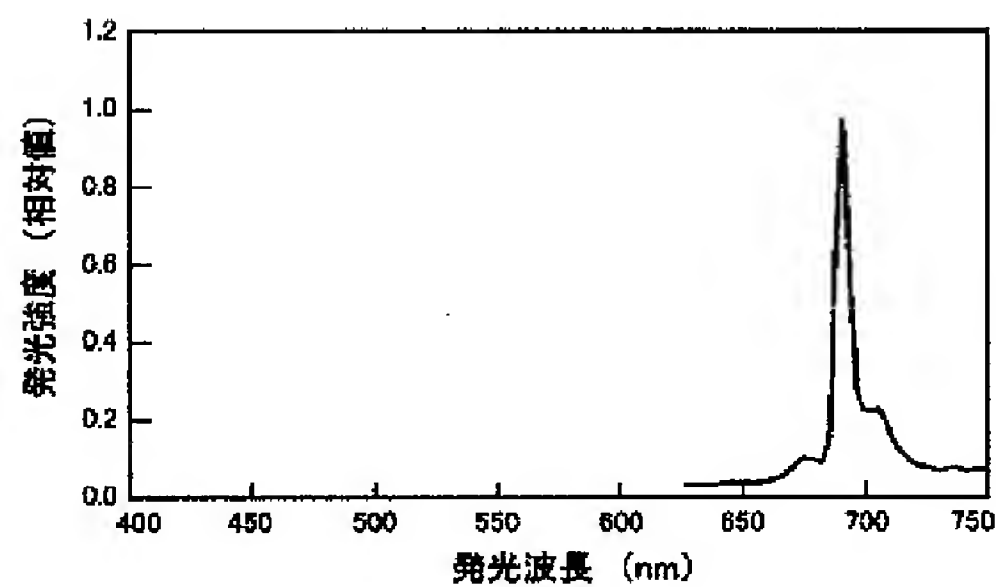
【図8】

図8



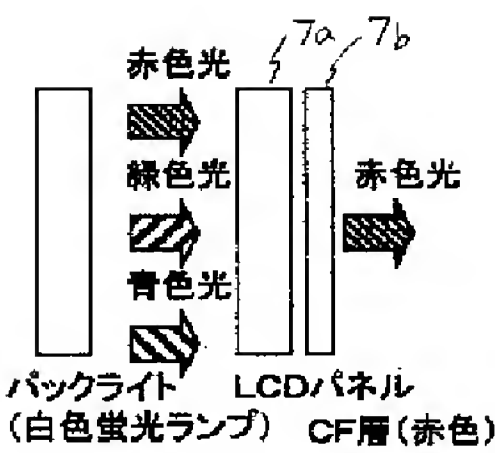
【図9】

図9



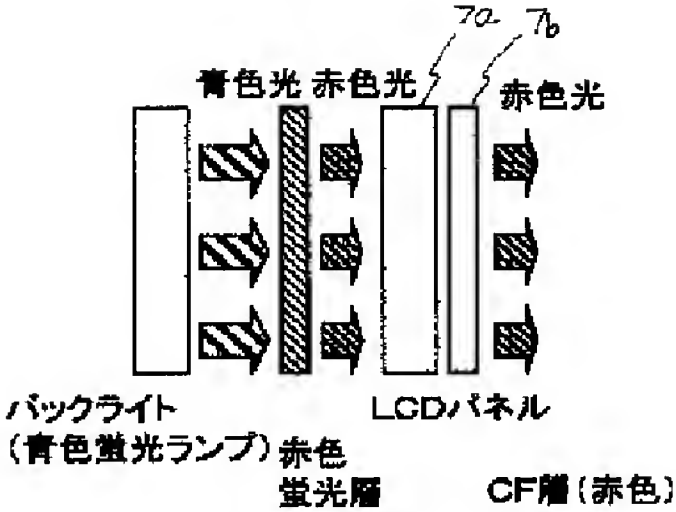
【図10】

図10



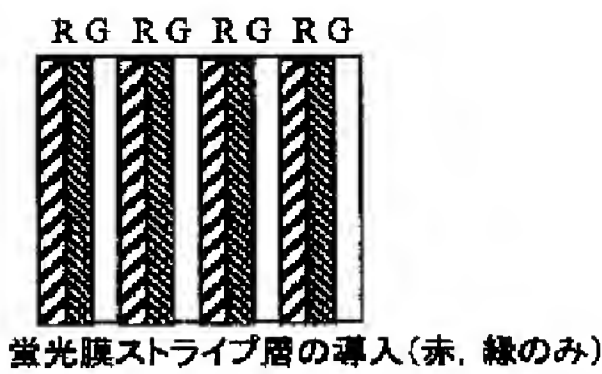
【図11】

図11



【図12】

図12



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 9 F 9/00		G 0 9 F 9/00	3 3 7 Z
9/35		9/35	
(72)発明者 岡▲崎▼ 暢一郎		F ターム(参考)	2H091 FA45Z FB06 FC25 FC28
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株			LA30
式会社日立製作所日立研究所内			4H001 CA02 XA16 XA20 XA30 XA38
(72)発明者 今村 伸			XA63 YA58 YA64 YA69 YA70
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株			5C094 AA08 BA43 JA11
式会社日立製作所日立研究所内			5F041 AA11 EE25 FF16
(72)発明者 鈴木 輝喜			5G435 AA04 BB12 BB15 EE23 EE26
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株			GG26 GG27
式会社日立製作所日立研究所内			